

RAPORTARE ȘTIINȚIFICĂ

Proiect experimental demonstrativ, Cod proiect: PN-III-P2-2.1-PED-2019-0181

Validarea tehnologiei inovative de calcium looping pentru decarbonizarea proceselor industriale mari consumatoare de energie primară de origine fosilă

RST – Raport științific și tehnic în extenso

Raportul științific și tehnic trebuie să cuprindă următoarele aspecte:

- **Rezumatul etapei**

Etapa 2022 a proiectului experimental demonstrativ cu titlul de mai sus a vizat modelarea matematică a tehnologiei de captare post-combustie a dioxidului de carbon prin calcium looping integrată în sistemele de producere a energiei electrice și a cimentului precum și evaluarea parametrilor de performanță tehnico-economică și de impact asupra mediului (folosind metoda ciclului de viață - LCA) a sistemelor industriale decarbonizate cu ajutorul tehnologiei de tip calcium looping. Aceste activități au fost realizate integral.

- **Descrierea științifică și tehnică, cu punerea în evidență a rezultatelor etapei și gradul de realizarea obiectivelor**

În anul 2022 pentru proiectul de cercetare experimental demonstrativ cu titlul de mai sus a fost prevăzut a se desfășura trei activități. *Aceste activități au fost realizate în proporție de 100 %*. Rezultatele cercetării pe anul 2022 au făcut obiectul a 4 articole științifice publicate în reviste cotate ISI și a 6 articole publicate la conferințe internaționale cu colectiv de recenzie după cum urmează:

- C.C. Cormos, *Decarbonization options for cement production process: A techno-economic and environmental evaluation*, Fuel, 320, (2022) 123907;
- C.C. Cormos, A.M. Cormos, L. Petrescu, S. Dragan, *Techno-economic assessment of decarbonized biogas catalytic reforming for flexible hydrogen and power production*, Applied Thermal Engineering, 207, (2022) 118218;
- D.A. Chisalita, L. Petrescu, S.C. Galusnyak, C.C. Cormos, *Environmental evaluation of hydrogen production employing innovative chemical looping technologies - A Romanian case study*, International Journal of Hydrogen Energy, (2022), accepted, in press;
- S.C. Galusnyak, L. Petrescu, C.C. Cormos, *Environmental impact assessment of post-combustion CO₂ capture technologies applied to cement production plants*, Journal of Environmental Management, 320, (2022) 115908
- C.C. Cormos, L. Petrescu, A.M. Cormos, *Integration of thermo-chemical energy storage for flexible operation of decarbonized power plants*, 32-nd European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE32), 12 - 15 June, 2022, Toulouse, France, published in Computer-Aided Process Engineering, 51, (2022), 631 - 636;
- C.C. Cormos, L. Petrescu, A.M. Cormos, S. Dragan, *Assessment of hydrogen production systems based on biogas catalytic reforming with carbon capture*, 23-rd World Hydrogen Energy Conference (WHEC2022), 26 - 30 June 2022, Istanbul, Turkey;
- C.C. Cormos, S. Dragan, A.M. Cormos, L. Petrescu, *Assessment of flexible thermochemical energy conversion and storage system based on chemical looping combustion*, 25-th Conference on Process Integration for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES'22), 5 - 9 September 2022, Bol, Croatia;
- A. Maytham, C. Dinca, *Influence of the membrane characteristics on CO₂ post-combustion performances*, Proceedings of 14-th International Conference on Sustainable Energy & Environmental Protection - SEEP 2022, 12 - 15 September 2022, Brunel University London, UK;

- C. Dinca, A. Maytham, *A critical parametrization study of the membrane technology integration in an advanced coal-fired power plant*, 7-th International Conference on Contemporary Problems of Thermal Engineering - CPOTE 2022, 20 - 23 September 2022, Warsaw, Poland;
- C.C. Cormos, L. Petrescu, A.M. Cormos, S. Dragan, S. Galusnyak, I. Dumbrava, F. Ilea, V. Sandu, *Techno-economic and environmental assessment of cement production plants integrated with CO₂ capture*, 16-th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-16), 23 - 27 October 2022, Lyon, France.

Sinteza rezultatelor cercetării desfășurate în 2022 este prezentată mai jos.

Activitatea 1

Modelarea matematică a tehnologiei de captare post-combustie a dioxidului de carbon prin calcium looping integrată în sistemele de producere a energiei electrice și a cimentului

În cadrul acestui obiectiv s-a evaluat integrarea tehnologiei de tip Calcium Looping (CaL) pentru decarbonizarea producerii de energie electrică și ciment. Un prim exemplu este dat de integrarea tehnologiei CaL pentru captarea CO₂ din gazele rezultate de la o instalație de producere a cimentului cu o producție anuală de 1 milion de tone. S-au analizat următoarele cazuri:

Cazul 1: Instalație de producere a cimentului fără captare CO₂;

Cazul 2: Instalație de producere a cimentului cu captare CO₂ prin ciclul CaL.

Schema conceptuală a unei instalații de producere a cimentului prevăzută cu etapă de captare CO₂ prin metoda de chemical looping este prezentată în Figura 1.

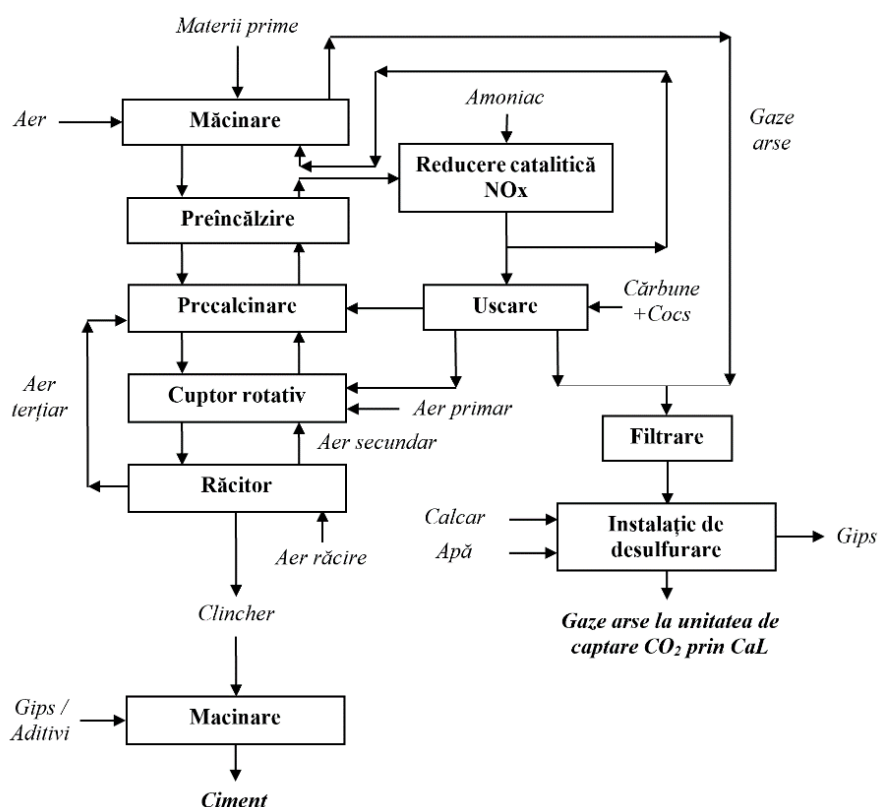


Figura 1. Instalație de producere a cimentului cu captare CO₂ prin metoda CaL

Principalele ipoteze folosite în modelarea matematică și simularea cazurilor de mai sus sunt prezentate în Tabelul 1. Pentru instalația de producere a cimentului, s-au considerat caracteristicile de proiectare și operare a unei instalații de acest tip specificate în raportul: International Energy Agency - Greenhouse Gas R&D Programme (IEAGHG), *CO₂ capture in the cement industry*, Report 2008/3, Cheltenham, UK, 2008.

Tabelul 1. Principalele elemente de proiectare ale instalației decarbonizate de producere a cimentului

Unitate	Caracteristici de proiectare
Capacitate de producție	1 milion de tone ciment / an (corespunzător la 900000 tone cliché / an)
Combustibil solid (cărbune) pentru reactorul de calcinare	Compoziție masică (uscat): 72.30% carbon, 1.69% azot, 4.11% hidrogen, 0.56% sulf, 7.45% oxigen, 13.89% cenusă; Umiditate (brut): 8%; Putere calorică inferioară: 25.17 MJ/kg
Instalație de separare a aerului (pentru reactorul de calcinare)	Puritate (vol. %): 99% O ₂ , 1% N ₂ + Ar Consum specific de energie electrică: 225 kWh / ton O ₂ Presiune livrare oxigen: 2 bar
Instalație de reținere NO _x și SO _x	Unitate de reducere catalitică pentru reținerea NO _x Eficiență reținere NO _x : >95% Unitate desulfurare umedă cu suspensie de calcar pentru reținerea SO _x Eficiență reținere SO _x : >98%
Ciclul de abur al unității de calcium looping	Presiunea & temperatura aburului generat: 130 bar & 525°C Eficiența turbinei de abur: 84% Presiunea de condensare a aburului: 0.046 bar Temperatură de intrare / ieșire apă de răcire: 15°C / 25°C
Unitate captare post-combustie a CO ₂ prin tehnica CaL	Material adsorbant: calcar Reactor carbonat: 550 - 625°C / Reactor calcinare: 850 - 980°C Eficiență captare CO ₂ : 90% / Rata reînnoire sorbent: 0 - 10%
Condiționarea CO ₂ captat	Comprimare în etape cu răcire intermediară până la 120 bar Sistem de uscare: Tri-etilene-glicol (TEG)
Specificația de calitate a CO ₂ captat (% vol.)	Min. 95% CO ₂ , max. 1500 ppm CO, max. 300 ppm H ₂ O, max. 50 ppm H ₂ S, max. 4% alte gaze necondensabile (N ₂ , Ar etc.)
Schimbătoare de căldură	Diferența minimă de temperatură (ΔT_{min}): 10°C Căderea de presiune: 2-5% din presiunea de intrare
Pachete termodinamice pentru simulare	Instalația principală: Soave-Redlich-Kwong (SRK) Unitatea de uscare CO ₂ : TEG - Dehydration

Modelarea matematică și simularea procesului de captare CO₂ prin tehnica de CaL integrată unei instalații de producere a cimentului a fost realizată cu ajutorul programului ChemCAD. Rezultatele simulării (sub forma bilanțurilor de masă și energie) au fost folosite pentru calcularea principalilor indicatori de performanță tehnico-economică și de impact de mediu care sunt raportați în secțiunea următoare a acestui raport (Activitatea 2). Prezentarea detaliată a datelor de proiectare și a performanțelor acestor instalații analizate este realizată în cadrul articolului: C.C. Cormos, *Decarbonization options for cement production process: A techno-economic and environmental evaluation*, Fuel, 320 (2022) 123907, publicat în cadrul acestui proiect.

Al doilea sistem analizat pentru decarbonizare folosind tehnologia de tip calcium looping a fost cea de producere a energiei electrice prin utilizarea combustibililor fosili. În acest sens s-au considerat mai multe opțiuni tehnologice și anume: termocentrală pe bază de cărbune sau lignit (schema conceptuală a unei astfel de instalații este prezentată în Figura 2) și termocentrală de tip ciclu combinat gaze - abur (Combined Cycle Gas Turbine - CCGT) pe bază de gaz natural.

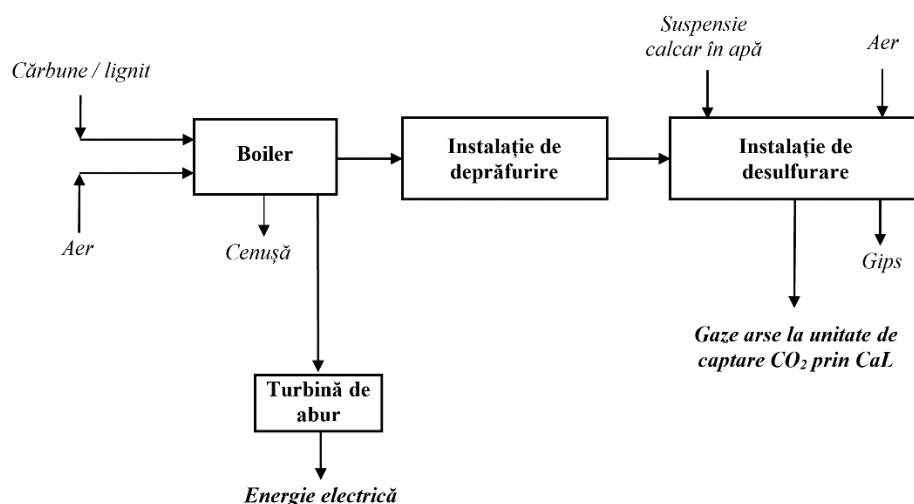


Figura 2. Termocentrală de generare a energiei electrice cu captare CO₂ prin metoda CaL

S-au considerat următoarele studii de caz:

Cazul 1: Termocentrală pe bază de gaz natural (ciclu combinat) fără captare CO₂;

Cazul 2: Termocentrală pe bază de gaz natural (ciclu combinat) cu captare CO₂ prin ciclul CaL;

Cazul 3: Termocentrală pe bază de cărbune fără captare CO₂;

Cazul 4: Termocentrală pe bază de cărbune cu captare CO₂ prin ciclul CaL;

Cazul 5: Termocentrală pe bază de lignit fără captare CO₂;

Cazul 6: Termocentrală pe bază de lignit cu captare CO₂ prin ciclul CaL.

Principalele ipoteze folosite în modelarea matematică și simularea cazurilor de mai sus sunt prezentate în Tabelul 2.

Tabelul 2. Principalele caracteristici de proiectare ale termocentralelor decarbonizate de producere a energiei electrice

Unitate	Caracteristici de proiectare
Putere netă instalată	1000 MW
Caracteristici gaz natural	Compoziție volumetrică: 89% metan, 7% etan, 1% propan, 0.1% butani, 0.009% pentani, 0.001% hexani, 2% dioxid de carbon, 0.89% azot; Putere calorică inferioară: 46.73 MJ/kg
Caracteristici cărbune	Compoziție masică (uscăt): 72.30% carbon, 1.69% azot, 4.11% hidrogen, 0.56% sulf, 7.45% oxigen, 13.89% cenușă; Umiditate (brut): 8%; Putere calorică inferioară: 25.17 MJ/kg
Caracteristici lignit	Compoziție masică (uscăt): 45.17% carbon, 0.33% azot, 3.64% hidrogen, 1.17% sulf, 21.70% oxigen, 27.99% cenușă; Umiditate (brut): 40%; Putere calorică inferioară: 15.03 MJ/kg
Unitate uscare lignit	Sistem în strat fluidizat cu utilizarea internă a căldurii Umiditate după uscare: 10%
Ciclu combinat gaze – abur (gaz natural)	2 turbine Mitsubishi Hitachi Power Systems - M701G2 Putere netă turbină de gaz: 334.00 MW; Eficiență energetică: 39.50%; Raport de compresie: 21.00; Temperatură & presiune abur generat: 588°C / 450°C / 210°C & 120 bar / 35 bar / 3 bar Presiunea de condensare a aburului: 45 mbar Temperatură de intrare / ieșire apă de răcire: 15°C / 25°C
Ciclu super-critic (cărbune și lignit)	Temperatură & presiune abur generat: 582°C / 580°C / 580°C & 290 bar / 75 bar / 20 bar Temperatură & presiune apă demineralizată la boiler: 220°C & 308 bar Presiunea de condensare a aburului: 45 mbar Temperatură de intrare / ieșire apă de răcire: 15°C / 25°C

Instalație de separare a aerului (pentru reactorul de calcinare)	Puritate (vol. %): 99% O ₂ , 1% N ₂ + Ar Consum specific de energie electrică: 210 kWh / ton O ₂ Presiune livrare oxigen: 2 bar
Instalație de reținere NO _x și SO _x	Unitate de reducere catalitică pentru reținerea NO _x Eficiență reținere NO _x : >95% Unitate desulfurare umedă cu suspensie de calcar pentru reținerea SO _x Eficiență reținere SO _x : >98%
Ciclul de abur al unității de calcium looping	Presiunea & temperatura aburului generat: 120 bar & 582°C Eficiența turbinei de abur: 84% Presiunea de condensare a aburului: 45 mbar Temperatură de intrare / ieșire apă de răcire: 15°C / 25°C
Unitate captare post-combustie a CO ₂ prin tehnica CaL	Material adsorbant: calcar Reactor carbonat: 580 - 625°C / Reactor calcinare: 900 - 945°C Raport molar calciu / CO ₂ = 5 Eficiență captare CO ₂ : 90%; Rata reînnoire sorbent: 5% Eficiență cicloane de separare: 99%
Condiționarea CO ₂ captat	Comprimare în etape cu răcire intermediară până la 120 bar Sistem de uscare: Tri-etilene-glicol (TEG)
Specificația de calitate a CO ₂ captat (% vol.)	Min. 95% CO ₂ , max. 1500 ppm CO, max. 300 ppm H ₂ O, max. 50 ppm H ₂ S, max. 4% alte gaze necondensabile (N ₂ , Ar etc.)
Schimbătoare de căldură	Diferența minimă de temperatură (ΔT_{min}): 10°C Căderea de presiune: 2-4% din presiunea de intrare
Pachete termodinamice pentru simulare	Instalația principală: Soave-Redlich-Kwong (SRK) Unitatea de uscare CO ₂ : TEG - Dehydration

Modelarea matematică și simularea procesului de captare CO₂ prin tehnica de CaL integrată unor termocentrale de producere a energiei electrice a fost realizată cu ajutorul programului ChemCAD. Rezultatele simulării (sub forma bilanțurilor de masă și energie) au fost folosite pentru calcularea principalilor indicatori de performanță tehnico-economică și de impact de mediu care sunt raportați în secțiunea următoare a acestui raport (Activitatea 2). Prezentarea detaliată a datelor de proiectare și a performanțelor acestor instalații de producere a energiei electrice este realizată în cadrul articolului: C.C. Cormos, C. Dinca, *Techno-economic and environmental implications of decarbonization process applied for Romanian fossil-based power generation sector*, Energy, 220 (2021) 119734, publicat în cadrul acestui proiect.

Activitatea 2

Evaluarea parametrilor de performanță tehnico-economică și de impact asupra mediului (folosind metoda ciclului de viață - LCA) a sistemelor industriale decarbonizate cu ajutorul tehnologiei de tip calcium looping

În cadrul acestui obiectiv a fost realizată evaluarea tehnico-economică și de impact de mediu (prin analiza ciclului de viață - Life Cycle Analysis - LCA) a integrării tehnologiei de tip calcium looping în producerea de energie electrică și de ciment. Principalii indicatori de performanță tehnico-economică și de mediu a integrării acestei tehnologii inovative în procesele de producere a energiei electrice și a cimentului au fost comparați cu indicatorii similari pentru sistemele fără captare de CO₂.

Pentru exemplificarea analizelor tehnico-economice și de impact de mediu realizate în cadrul proiectului se prezintă mai jos ca exemplu ilustrativ sistemele de producere a cimentului în cele două variante evaluate: fără captare CO₂ (tehnologia convențională) și cu captare CO₂ folosind tehnica de calcium looping. Principalii parametri tehnici ai acestor sisteme sunt prezentați în Tabelul 3.

Tabelul 3. Principalii indicatori tehnici de performanță a instalațiilor de ciment

Indicator de performanță	Cazul 1	Cazul 2
Capacitate producție ciment (milioane t / an)	1.00	1.00
Consum cărbune – linia de ciment (t/h)	8.02	8.02
Consum cărbune – unitate captare CO ₂ (t/h)	0.00	22.10
Consum coals – linia de ciment (t/h)	4.16	4.16
Puterea electrică brută generată (MW)	0.00	57.80

Consum energie electrică (MW)	10.14	42.25
Puterea electrică netă generată (MW)	0.00	15.55
Rată de captare CO ₂ (%)	0.00	90.00
Emisii CO ₂ ale instalației de producere ciment (kg/t)	728.42	120.70
Emisii CO ₂ pentru electricitatea importată / exportată (kg/t)	42.02	-61.29
Emisii globale CO ₂ (kg/t)	770.44	59.41
Consumul de energie termică captare CO ₂ (GJ/t CO ₂)	0.00	4.18
Consumul specific de energie primară folosită pentru captarea CO ₂ (GJ/t CO ₂)	-	4.12

După cum se poate observa din Tabelul 3, emisiile specifice de CO₂ pentru instalația decarbonizată de producere a cimentului folosind tehnologia de tip calcium looping sunt sensibil reduse comparativ cu instalația similară fără captare (60 vs. 770 kg CO₂/t ciment). Această reducere a emisiilor de CO₂ este datorată atât epatei de captare cât și faptului că instalația decarbonizată produce și energie electrică pentru export fapt care reduce suplimentar amprenta de carbon. Consumul specific de energie termică pentru captarea CO₂ este de circa 4.12 GJ/t dar din cauza potențialului ridicat de recuperare energetică (datorat temperaturilor ridicate de funcționare a reactoarelor de carbonare și de calcinare) mare parte din acest consum de energie termică este recuperat și folosit la producerea de energie electrică. În plus, fluxul de adsorbant solid epuizat de la ciclul de calcium looping se poate utiliza la linia de ciment ca și materia primă, acest lucru ducând la reducerea impactului de mediu și la creșterea eficienței energetice a procesului. Pentru importul / exportul de energie electrică a instalației de producere a cimentului s-a utilizat un factor de emisie de 500 kg CO₂/MWh.

Pentru estimarea costurilor de capital al fiecărui sub-sistem al instalațiilor evaluate s-a folosit corelații de costuri conform ecuației matematice de mai jos:

$$C_E = C_B * \left(\frac{Q}{Q_B}\right)^M * f_T * f_P * f_M \quad (1)$$

unde:

C_E - costul de capital al sub-sistemului cu capacitatea de producție Q ;

C_B - costul de capital al sub-sistemului cu capacitatea de producție Q_B ;

M - constantă ce depinde de tipul de echipament;

f_T , f_P și f_M - constante ce țin cont de presiunea, temperatura și materialul de construcție.

În ecuația 1 ca și factori de scalare sunt folosite debitele masice și energetice procesate de fiecare echipament obținute în urma simularilor. Parametrii de calcul a costurilor de capital pentru fiecare sub-sistem a instalațiilor analizate, sunt raportați în articolul: C.C. Cormos, *Decarbonization options for cement production process: A techno-economic and environmental evaluation*, Fuel, 320 (2022) 123907, publicat în cadrul acestui proiect. După calcularea costului total al investiției, s-au calculat costurile specifice de investiție folosind costul total și fluxul de energie netă produs de fiecare caz conform ecuației:

$$CSI \text{ per tonă ciment} = \frac{\text{Cost total al investiției}}{\text{Capacitatea de producție a instalației}} \quad (2)$$

Figura 3 prezintă costurile specifice de investiție pentru cazurile evaluate precum și contribuția diferitelor sub-sisteme ale instalațiilor.

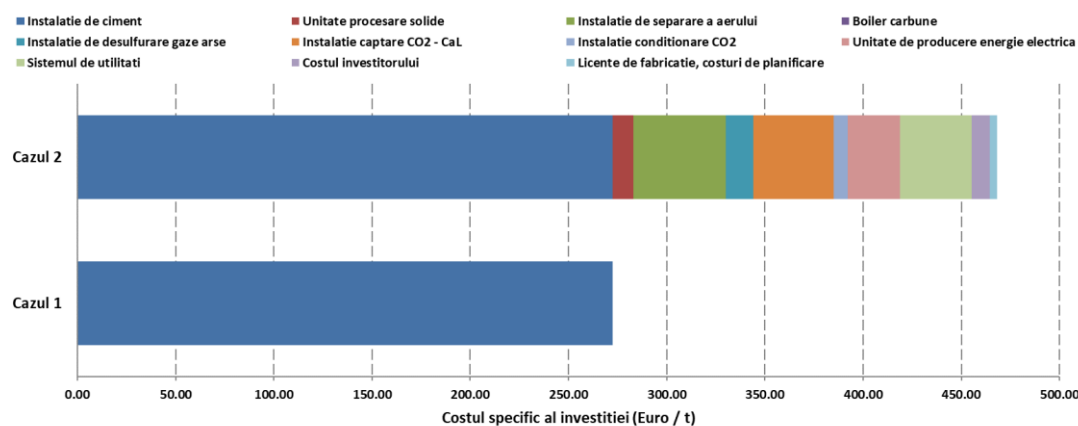


Figura 3. Costurile specifice de investiții (capital) pentru instalațiile de producere a cimentului

Se poate observa că integrarea tehnologiei de tip calcium looping pentru captarea CO₂ duce la creșterea semnificativă a costurilor specifice de investiție (de la circa 272 €/t la circa 468 €/t – reprezentând o creștere de circa 72%). Următorul element economic evaluat au fost costurile de operare și întreținere a instalațiilor. Figura 4 prezintă variația acestora pentru cele două instalații analizate. Se poate remarca că decarbonizarea instalației de producere a cimentului implică o creștere a costurilor de operare și întreținere de la circa 38.46 €/t la circa 55.84 €/t (reprezentând o creștere de circa 45%).

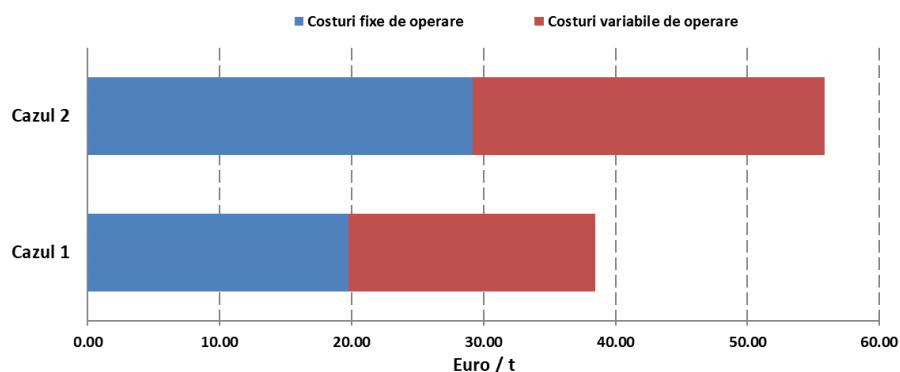


Figura 4. Costurile de operare și întreținere a instalațiilor de producere ciment

Pe baza costurilor de capital și a celor de operare și întreținere s-a calculat costul de producție a cimentului folosind metoda valorii prezente a investiției (Net Present Value - NPV). Costul pentru evitarea emiterii CO₂ este un parametru important când se compară între ele diferite metode de captare și au fost calculate ținând cont de costul energiei electrice cu și fără captare CO₂ conform ecuației:

$$Cost\ evitare\ emisii\ CO_2 = \frac{Cost\ ciment_{cu\ captare\ CO_2} - Cost\ ciment_{fara\ captare\ CO_2}}{Emisii\ CO_2\ fara\ captare\ CO_2 - Emisii\ CO_2\ cu\ captare\ CO_2} \quad (3)$$

Tabelul 4 prezintă costurile de producție a cimentului și cel de evitare emisii CO₂ pentru sistemele evaluate. Costul de producție a cimentului decarbonizat a crescut cu circa 55%. Costul de evitare a emisiilor de CO₂ de circa 83 €/t este comparabil cu nivelurile curente ale taxei de emisie a CO₂ conform sistemului european de tranzacționare a emisiilor de dioxid de carbon (de circa 85 €/t).

Tabelul 4. Costurile de producție a cimentului și cel de evitare emisii CO₂

	UM	Cazul 1	Cazul 2
Cost de producție ciment	€/t	80.20	124.18
Cost evitare emisii CO ₂	€/tCO ₂	-	83.23

Pentru evaluarea impactului de mediu al tehnologiei de tip calcium looping pentru decarbonizarea producției de ciment s-a folosit metoda ciclului de viață (Life Cycle Assessment - LCA). Această metodă standardizată evaluează următorii indicatori: Global Warming Potential (GWP), Ozone Depletion Potential

(ODP), Freshwater Eutrophication Potential (FEP), Fossil Depletion Potential (FDP), Human Toxicity Potential (HTP), Freshwater Ecotoxicity Potential (FETP), Photochemical Oxidant Formation Potential (POFP), Mineral Depletion Potential (MDP), Terrestrial Ecotoxicity Potential (TETP).

Din punct de vedere metodologic, s-a folosit o evaluare de tip “cradle-to-gate” adică pornind de la extracția, transportul și utilizarea materiilor prime până la produs (ciment) livrat la poarta fabricii. În acest sens s-au considerat următoarele etape: i) instalația de producere a cimentului cu și fără captare post-combustie a dioxidului de carbon, ii) procese din amonte față de instalația de producere a cimentului de ex.: extracția și transportul calcarului, instalația de separare aer, instalația de generare abur și producere de energie electrică, iii) procese din aval față de instalația de producere a cimentului de ex., comprimarea, transportul și stocarea dioxidului de carbon captat, procesare deșeuri de fabricație etc.

Ca și unitate funcțională pentru analiza ciclului de viață s-a considerat o tonă de ciment. Programul GaBi a fost utilizat pentru evaluarea impactului de mediu al cazurilor analizate folosind metoda ReCiPe. O prezentare detaliată a ipotezelor folosite în analiza ciclului de viață este realizată în articolele publicate în cadrul proiectului (C.C. Cormos, L. Petrescu, A.M. Cormos, S. Dragan, S. Galusnyak, I. Dumbrava, F. Ilea, V. Sandu, *Techno-economic and environmental assessment of cement production plants integrated with CO₂ capture*, 16-th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-16)). Tabelul 5 prezintă rezultatele impactului de mediu prin metoda ciclului de viață pentru cele două instalații de producere a cimentului cu și fără captare de dioxid de carbon.

Tabelul 5. Indicatorii de impact de mediu a instalațiilor de ciment producere evaluate

Indicator de performanță	Cazul 1	Cazul 2
GWP (kg CO ₂ echivalent / t ciment)	792.65	184.35
FEP (kg P echivalent / t ciment)	10.49 * 10 ⁻³	10.64 * 10 ⁻³
ODP (kg CFC-11 echivalent / t ciment)	21.92 * 10 ⁻⁹	12.14 * 10 ⁻⁹
FDP (kg petrol echivalent / t ciment)	14.05	6.75
FETP (kg 1,4-DB echivalent / t ciment)	1.21	1.19
HTP (kg 1,4-DB echivalent / t ciment)	103.72	103.86
MDP (kg Fe echivalent / t ciment)	2.16	2.01
POFP (kg NMVOC / t ciment)	33.42 * 10 ⁻²	10.24 * 10 ⁻²
TETP (kg 1,4-DB echivalent / t ciment)	2.21 * 10 ⁻²	2.05 * 10 ⁻²

Se poate observa că tehnologia de tip calcium looping aplicată pentru decarbonizarea producției de energie electrică oferă o reducere semnificativă a indicatorului GWP (circa 77%). De asemenea, și alți indicatori de impact de mediu (de ex. ODP, FDP, POFP) arată reduceri importante pentru instalația decarbonizată de producere a cimentului în comparație cu cazul de bază fără captare.

Al doilea sistem analizat pentru decarbonizare folosind tehnica de tip calcium looping a fost producerea de energie electrică. Pentru exemplificarea analizelor tehnico-economice și de impact de mediu realizate în cadrul proiectului pentru producerea de energie electrică se prezintă mai jos mai multe exemple ilustrative pentru generarea de energie electrică în cele două variante evaluate: fără captare CO₂ (tehnologia convențională) și cu captare CO₂ folosind tehnica de calcium looping. Toate cazurile evaluate au avut aceeași rată de captare CO₂ adică 90%. Principalii parametri tehnici ai acestor sisteme sunt prezentați în Tabelul 6.

Tabel 6. Principalii indicatori tehnici de performanță a instalațiilor de generare energie electrică

Indicator de performanță	Cazul 1	Cazul 2	Cazul 3	Cazul 4	Cazul 5	Cazul 6
Energie termică intrată, MW _{LHV}	1691.53	2405.53	2307.78	2784.43	2384.96	2941.20
Putere brută generată, MW _e	1005.25	1264.25	1057.82	1195.34	1111.63	1272.94
Procesare combustibil, MW _e	-	-	11.53	13.92	11.87	14.70
Uscare lignit, MW _e	-	-	-	-	57.90	71.91
Instalație separare aer, MW _e	-	43.40	-	44.80	-	48.60
Captare și condiționare CO ₂ , MW _e	-	52.33	-	95.22	-	101.18
Blocul generare electricitate, MW _e	5.25	6.18	46.32	41.40	41.86	36.55

Total consum electricitate, MW _e	5.25	101.91	57.82	195.34	111.63	272.94
Putere netă generată, MW _e	1000.00	1162.34	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00
Eficiență energetică brută, %	59.42	52.55	45.83	42.93	46.61	43.27
Eficiență energetică netă, %	59.11	48.31	43.33	35.91	41.93	34.00
Rată de captare CO ₂ , %	0.00	90.00	0.00	90.00	0.00	90.00
Emisii specifice CO ₂ , kg/MWh	351.20	30.75	800.27	70.98	851.88	76.20
SPECCA, MJ/kg CO ₂	-	4.24	-	2.35	-	2.58

Pentru ciclurile combinate gaz-abur (operate la parametrii sub-critici ai aburului generat) ce folosesc gaz metan ca și combustibil (Cazurile 1 și 2), penalitatea energetică de captare a dioxidului de carbon este de circa 10.8 puncte procentuale. Pentru termocentralele pe bază de cărbune și lignit operate în condiții super-critice, penalitatea energetică de captare a dioxidului de carbon este semnificativ redusă (la circa 7.4 - 8 puncte procentuale) din cauza concentrației mai mari a CO₂ în gazele arse supuse captării comparativ cu termocentralele pe bază de gaz natural (12.3% vs. 4.2% vol.). Consumul specific de energie primară folosită pentru captarea CO₂ (SPECCA) indică valori semnificativ mai bune pentru termocentralele pe bază de cărbune și lignit comparativ cu cele pe bază de gaz metan (2.35 - 2.58 vs. 4.24 MJ/kg CO₂) din același motiv al concentrației mai mari de dioxid de carbon în gazele supuse decarbonizării.

Pentru evaluarea economică a instalațiilor de generare energie electrică, s-a folosit aceeași metodologie acceptată la nivel de literatură (de ex. rapoartele de la International Energy Agency - Greenhouse Gas R&D Programme - IEAGHG, National Energy Technology Laboratory - NETL) ca și cea prezentată pentru instalațiile de producere a cimentului. Pentru estimare costului de investiție și a costurilor specifice de capital, s-a folosit metoda corelațiilor de costuri. Prezentarea detaliată a ecuațiilor matematice de calcul a costurilor de capital ca parametrii folosiți este realizată în cadrul articolului: C.C. Cormos, C. Dinca, *Techno-economic and environmental implications of decarbonization process applied for Romanian fossil-based power generation sector*, Energy, 220 (2021) 119734, publicat în cadrul acestui proiect. Figura 5 prezintă costurile specifice de investiție pentru termocentralele evaluate precum și contribuția diferitelor sub-sisteme ale instalațiilor la costul total.

Se poate observa că integrarea tehnologiei de tip calcium looping pentru captarea CO₂ duce la creșterea semnificativă a costurilor specifice de investiție: de la circa 730 €/kW net la circa 1100 €/kW net pentru ciclurile combinate gaze - abur folosind ca și combustibil gazul metan (creștere de circa 51%), de la circa 1275 €/kW net la circa 1976 €/kW net pentru termocentralele operate în regim super-critic al aburului generat pe bază de cărbune (creștere de circa 55%) și de la circa 1478 €/kW net la circa 2282 €/kW net pentru termocentralele operate în regim super-critic al aburului generat pe bază de lignit (creștere de circa 54%).

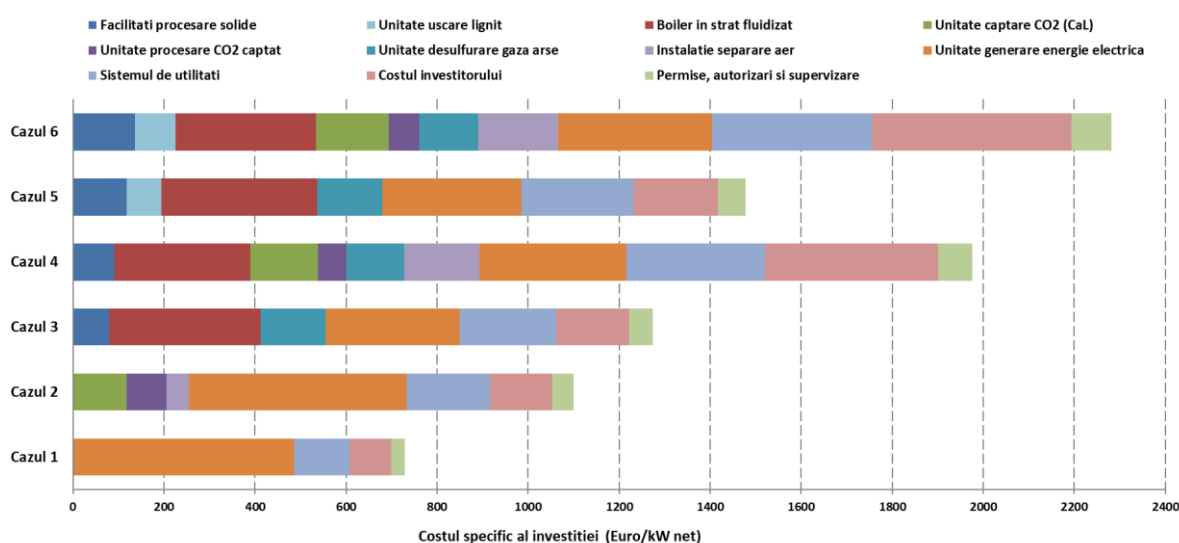


Figura 5. Costurile specifice de investiției (capital) pentru instalațiile de generare energie electrică

Următorul element economic evaluat au fost costurile de operare și întreținere (Operational & Maintenance costs - O&M) a instalațiilor de producere a energiei electrice cu și fără etapă de captare a dioxidului de carbon. Figura 6 prezintă variația acestor costuri pentru termocentralele evaluate cu și fără

etapă de captare a dioxidului de carbon prin intermediul tehnologiei de tip calcium looping (CaL). Se poate remarca că decarbonizarea producerii de energie electrică implică o creștere a costurilor de operare și întreținere astfel: de la circa 33.8 €/MWh la circa 40.82 €/MWh pentru ciclurile combinate gaze - abur folosind ca și combustibilul gazul metan (creștere de circa 21%), de la circa 26.84 €/MWh la circa 34.14 €/MWh pentru termocentralele operate în regim super-critic al aburului generat pe bază de cărbune (creștere de circa 27%) și de la circa 28.44 €/MWh la circa 37.83 €/MWh pentru termocentralele operate în regim super-critic al aburului generat pe bază de lignit (creștere de circa 33%).

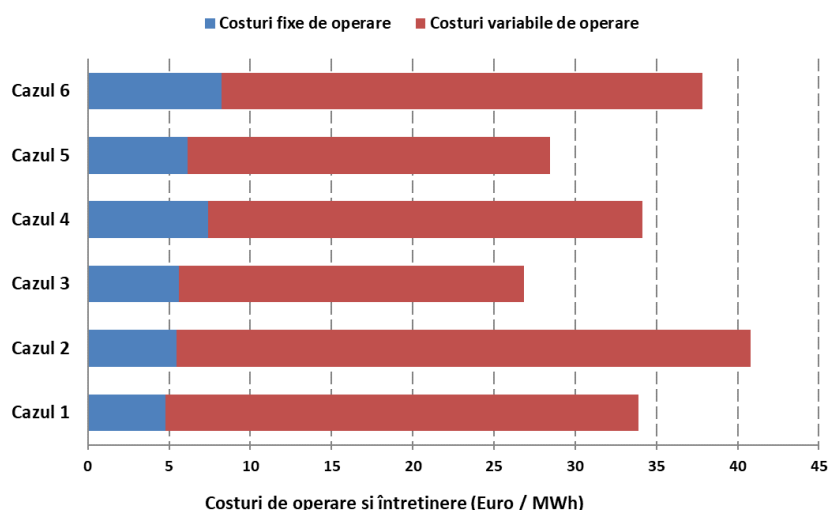


Figura 6. Costurile de operare și întreținere a instalațiilor de generare energie electrică

Valorile costului de producție a energiei electrice, costul de captare a dioxidului de carbon și costul de evitare emisii de dioxid de carbon sunt prezentate în Tabelul 7. Comparativ cu termocentralele fără etapă de captare a dioxidului de carbon, introducerea etapei de captare a CO₂ folosind tehnologia de tip calcium looping (CaL) implică creșterea costului energiei electrice generate de circa 25% pentru ciclurile combinate gaze - abur, de circa 7% pentru ciclurile super-critice pe bază de cărbune și de circa 11% pentru ciclurile super-critice pe bază de lignit. Pentru costurile de captare și evitare a emisiilor de CO₂, valorile obținute (28 - 38 €/t) sunt sensibil mai reduse decât costurile actuale de tranzacționare a emisiilor de CO₂ (cifrate undeva la 70 - 80 €/t). Acest lucru reliefează avantajul economic important al tehnologiei de captare a dioxidului de carbon folosind tehnica de tip calcium looping pentru decarbonizarea producției de energie electrică.

Tabelul 7. Electricity, CO₂ removal and avoided costs for evaluated designs

Studiu de caz	Cost electricitate, € / MWh	Cost captare CO ₂ , € / t	Cost evitare CO ₂ , € / t
Cazul 1	44.55	-	-
Cazul 2	55.88	28.65	33.80
Cazul 3	65.94	-	-
Cazul 4	70.59	29.15	35.43
Cazul 5	71.52	-	-
Cazul 6	79.56	30.78	37.82

Pentru evaluarea sensibilității parametrice a diferiților factori economici asupra costului de producție a energiei electrice, s-au realizat studii de variație a acestuia cu costul de capital ($\pm 10\%$), cu costul combustibilului ($\pm 10\%$), cu costul de operare și întreținere ($\pm 10\%$), rata dobanzii ($\pm 1\%$) și factorul de producție a instalației ($\pm 5\%$). Pentru ilustrarea acestor evaluări, Figura 7 prezintă cazul costului de producție a energiei electrice într-o termocentrală pe bază de cicluri super-critice pe bază de cărbune integrată cu o unitate de captare CO₂ prin tehnologie de tip calcium looping (Cazul 4).

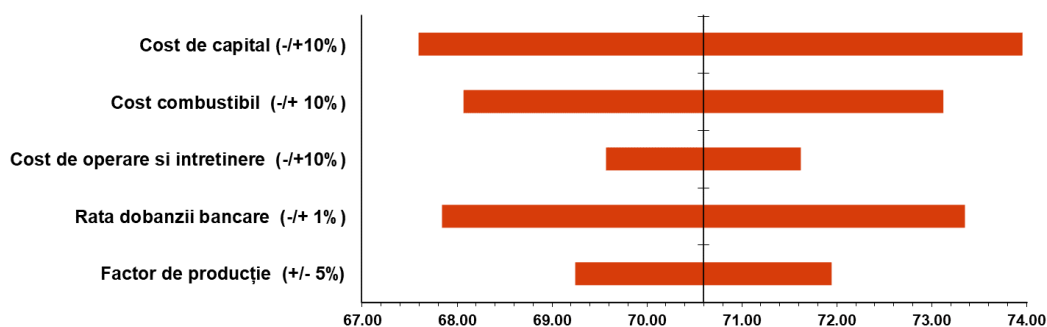


Figura 7. Studiul de sensibilitate parametrică a costului de producție a energiei electrice pentru o termocentrală pe cărbune decarbonizată operată în regim super-critic

S-a realizat de asemenea și un studiu de sensibilitate parametrică a variației costului de generare energie electrică cu taxa pe emisiile de dioxid de carbon (vezi Figura 8).

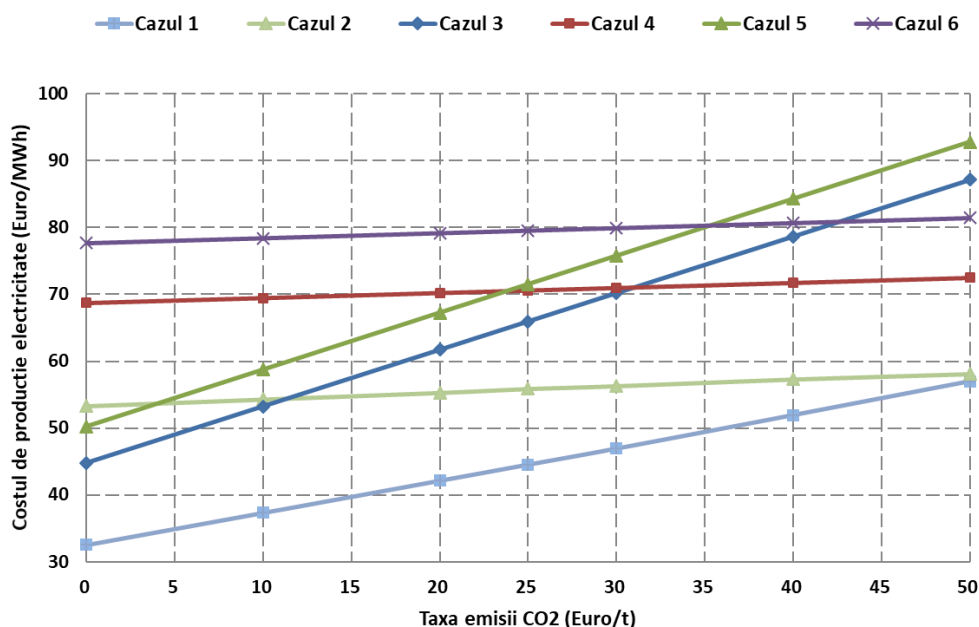


Figura 8. Influența taxei de emisie CO₂ asupra costului de producție energie electrică

Aceste rezultate arată că pentru termocentralele pe bază de cărbune o taxa de emisii mai mare de 30 - 31 €/t face tehnologia de tip CaL atractivă din punct de vedere economic. Pentru termocentralele pe bază de lignit, punctul de inflexiune este corectunzător unei taxa de 35 €/t iar pentru o termocentrală pe gaze naturale punctul de inflexiune este la 50 €/t.

Pentru analiza de impact de mediu prin tehnica ciclului de viață (Life Cycle Analysis - LCA) s-a considerat ca exemple ilustrative două cazuri: termocentrala operată în condiții super-critice pe bază de cărbune fără captare de dioxid de carbon (Cazul 3) și termocentrala operată în condiții super-critice pe bază de cărbune cu captare de dioxid de carbon folosind calcium looping (Cazul 4). Unitatea funcțională luată în calcul este 1 MWh de energie electrică iar frontiera sistemului analizat este prezentată în Figura 9.

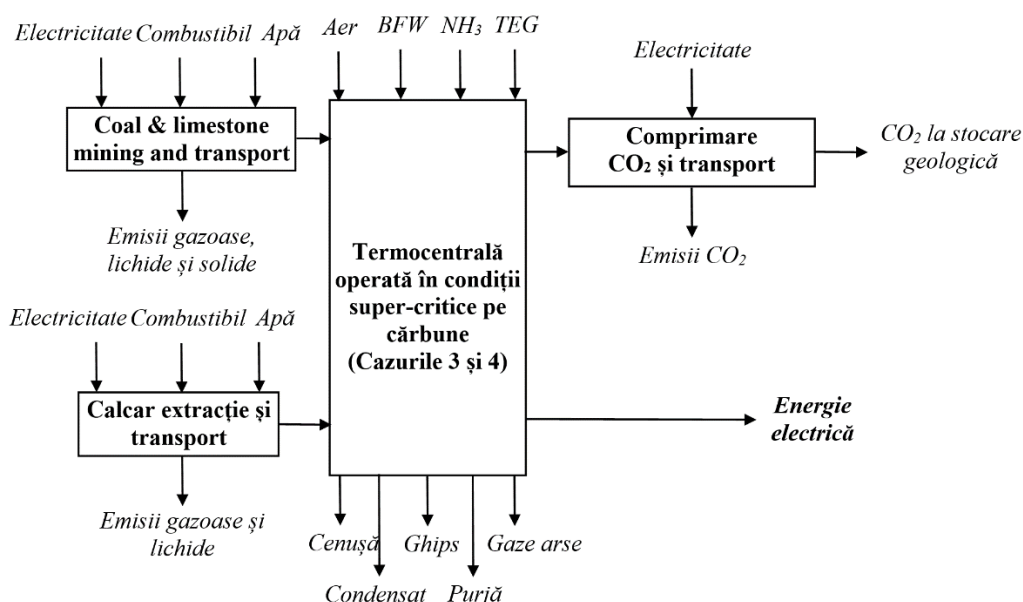


Figura 9. Frontiera sistemului pentru analiza LCA

Impactul de mediu al sistemelor de producere energie electrică analizate cu și fără captare dioxid de carbon, este prezentat în Tabelul 8. Se poate observa că introducerea tehnologiei de decarbonizare de tip calcium looping duce la reducerea indicatorului GWP cu circa 55%, în schimb majoritatea celorlalți indicatori înregistrează creșteri semnificative datorate în principal scăderii eficienței energetice globale a termocentralei datorate procesului cu captare CO₂.

Tabelul 8. Analiza LCA pentru termocentrala super-critică pe bază de cărbune

Indicator de mediu	Cazul 1	Cazul 2
GWP, kg CO ₂ echivalent/MWh	970.40	430.67
AP, kg SO ₂ echivalent/MWh	0.49	1.75
EP, kg fosfat echivalent/MWh	1285.48	1181.78
ODP*10 ⁸ , kg R11 echivalent/MWh	0.59	2.75
ADP _{fossil} , MJ/MWh	9829.35	14501.60
FAETP, kg DCB echivalent/MWh	0.27	1.16
HTP, kg DCB echivalent/MWh	3.43	20.81
PCOP, kg etenă echivalent/MWh	0.22	0.27
TEP, kg DCB echivalent/MWh	0.05	0.19
MAETP, kg DCB echivalent/MWh	6730.60	17411.43

Activitatea 3

Diseminarea rezultatelor proiectului prin publicare în reviste cotate ISI / indexate în baze de date (min. 1 per etapă) și prezentare la conferințe internaționale cu vizibilitate ridicată (min. 2 per etapă)

După cum este prezentat la începutul acestui raport, în anul 2022 au fost publicate 3 articole în reviste cotate ISI cu factor de impact ridicat (de ex. Fuel, Applied Thermal Engineering, Journal of Environmental Management, International Journal of Hydrogen Energy) și au fost prezentate 4 articole la conferințe internaționale cu vizibilitate ridicată și colectiv de recenzie (de ex. 32-nd European Symposium on Computer Aided Process Engineering - ESCAPE32, 23-rd World Hydrogen Energy Conference - WHEC2022, 25-th Conference on Process Integration for Energy Saving and Pollution Reduction - PRES'22, 16-th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies - GHGT-16).

Referințe bibliografice

- [1] E. De Lena, B. Arias, M.C. Romano, J.C. Abanades, Integrated Calcium Looping system with circulating fluidized bed reactors for low CO₂ emission cement plants, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 114, (2022), 103555.
- [2] P. Fennell, B. Anthony, Calcium and chemical looping technology for power generation and carbon dioxide (CO₂) capture, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2015.
- [3] I. Martinez, G. Grasa, J. Parkkinen, T. Tynjälä, T. Hyppänen, R. Murillo, M.C. Romano, Review and research needs of Ca-Looping systems modelling for post-combustion CO₂ capture applications, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 50 (2016) 271-304.
- [4] M. Astolfi, E. De Lena, M.C. Romano, Improved flexibility and economics of Calcium Looping power plants by thermochemical energy storage, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 83, (2019), 140-155.
- [5] M. Hornberger, J. Moreno, M. Schmid, G. Scheffknecht, Experimental investigation of the calcination reactor in a tail-end calcium looping configuration for CO₂ capture from cement plants, *Fuel*, 284 (2021) 118927.
- [6] E. De Lena, M. Spinelli, M. Gattia, R. Scaccabarozzia, S. Campanari, S. Consonnia, G. Cinti, M.C. Romano, Techno-economic analysis of calcium looping processes for low CO₂ emission cement plants, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 82 (2019) 244-260.
- [7] M. Erans, V. Manovic, E.J. Anthony, Calcium looping sorbents for CO₂ capture, *Applied Energy*, 180 (2016) 722-742.
- [8] S.A. Salaudeen, B. Acharya, A. Dutta, CaO-based CO₂ sorbents: A review on screening, enhancement, cyclic stability, regeneration and kinetics modelling, *Journal of CO₂ Utilization*, 23 (2018) 179-199.
- [9] A. Perejón, L.M. Romeo, Y. Lara, P. Lisbona, A. Martínez, J.M. Valverde, The Calcium-Looping technology for CO₂ capture: On the important roles of energy integration and sorbent behavior, *Applied Energy*, 162 (2016) 787-807.
- [10] International Energy Agency – Greenhouse Gas R & D Programme (IEAGHG), Improvements in power generation with post-combustion capture of CO₂, Report PH4/33, 2004.
- [11] International Energy Agency – Greenhouse Gas R & D Programme (IEAGHG), CO₂ capture at gas fired power plants, Report 2012/8, 2012.
- [12] National Energy Technology Laboratory (NETL), Cost and performance baseline for fossil energy plants Volume 1: Bituminous coal and natural gas to electricity, Report NETL-PUB-22638, 2019.
- [13] International Energy Agency – Greenhouse Gas R & D Programme (IEAGHG), CO₂ capture in the cement industry, Report 2008/3, 2008.
- [14] C.C. Cormos, Decarbonization options for cement production process: A techno-economic and environmental evaluation, *Fuel*, 320, (2022) 123907.
- [15] C.C. Cormos, C. Dinca, Techno-economic and environmental implications of decarbonization process applied for Romanian fossil-based power generation sector, *Energy*, 220, (2021), 119734.
- [16] International Energy Agency – Greenhouse Gas R & D Programme (IEAGHG), Deployment of CCS in the cement industry, Report 2013/19, 2013.
- [17] E. de Visser, C. Hendriks, M. Barrio, M.J. Mølnvik, G. de Koeijer, S. Liljemark, Y. Le Gallo, Dynamis CO₂ quality recommendations. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2, (2008), 478-484.
- [18] R.W. Breault, Handbook of chemical looping technology, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2019.

Director de proiect
Prof. dr. ing. Călin-Cristian Cormos

